

Japanese Kokai Patent Publication No. S60-116776, published June 24, 1985;

Application No. S58-2227264, filed November 30, 1983; Inventors: Shin'ichi INOUE, Akira TABUCHI, Mamoru NAEDA, Mikio TAKAGI

Assignee: Fujitsu K.K.

---

### CVD Apparatus

---

#### 1. Title of Invention: CVD Apparatus

#### 2. Claims

A CVD apparatus characterized in that high purity source metal is provided in the CVD apparatus source gas feed part, and a reaction gas feed tube that supplies reaction gas that reacts with the source metal turning it into gas, is oriented towards said source metal feed part; and furthermore it has a high frequency plasma means or a thermal reaction means to initiate the reaction between the said source metal in said source metal providing part and said reaction gas, generating the metal source gas.

#### 3. Detailed Explanation of Invention

##### Field of Technology

This invention pertains to a metal CVD apparatus; in particular, it pertains to the technology of providing a high purity, safe metal source gas.

##### Prior Art

In the metal CVD apparatuses of Prior Art, metal chloride, metal fluoride, etc. are used as the metal source gases and since these generally possess corrosivity, it was hard to feed them as source gases maintaining a state of high purity. In particular,  $\text{MoCl}_2$ ,  $\text{WCl}_2$ ,  $\text{TaCl}_2$  etc. are solids at normal temperatures, and they are used as sources when the temperature is raised to about 100-200°C to turn them into gas, however, the drawback of this is the unstable amount of gas fed due to sublimation.

##### Purpose of Invention

The purpose of this invention is to resolve this problem of Prior Art and offer a CVD apparatus that would supply the corrosive metal source gases to the reactor in a state of high purity while constantly feeding a stable amount.

##### Constitution and Effect of Invention

This invention is a CVD apparatus where high purity metals, e.g., Mo, W, Ta, Ti, etc. are provided in a source feeding part, reaction gas is fed thereto and, due to a high frequency plasma means or thermal reaction means, a reaction with a high purity metal is induced, yielding a high purity metal source reaction gas that is fed to the reactor. Since a reaction is started on the entire inside of the CVD apparatus, it is possible to feed the

metal source gas in a state of high purity. Below, we will explain this invention in detail based on the following Practical Examples.

### Practical Examples of Invention

#### [Practical Example 1]

In Fig. 1, 1 is a tube made of quartz etc. 8 is the CVD apparatus source feed part, 9 is the CVD apparatus reactor, and in this example we deal with the common vacuum CVD. However, the reactor in this invention is suitable for every type of reactors in Prior Art. For example, suitable film depositing methods include, in addition to thermal reaction, depositing by plasma or the reactor configuration can be modified into a parallel plate type, etc. In Fig. 1, the wafers 3 are arranged on a multi-stage board and the reactor is heated to the growth temperature by the heater 2. The interior of the reactor 9 is brought to vacuum by means of the exhaust tube 10. High purity source metal 4 is provided in the source gas part 8 of the CVD apparatus, and the reaction gas is fed to said part by the feed tube 7. 5 is the high frequency plasma means to initiate the reaction between the source metal 4 and the reaction gas a. From the gas b feed tube 6 in part 2 N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>, etc. are fed when the pure metal is grown, when metal silicide is grown, SiH<sub>4</sub> is fed.

Below, we will show a specific example of CVD.

(Growing pure metals by thermal reaction) as metal 4, W, Mo, Ti, and Ta are used; as the reaction gas a, fluorides for example, CF<sub>4</sub>, NF<sub>2</sub>, HF, etc., chlorides, such as HCl, and other gases with an etching effect are fed at, for example several dozen cc/min. By means of an RF 13.56 MHz, 100 W ~ several hundred W high frequency plasma means 5, for metal 4, its fluorides and chlorides are grown. Examples of resulting fluorides include MoF<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub>, and examples of resulting chlorides include MoCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>, and TiCl<sub>4</sub>, etc. The resulting source gas a of this metal is transferred directly to the reactor 9, and the pure metals Mo, W, Ti, and Ta, etc. grow on the wafer 3 due to the decomposition of the metal source gas by the thermal reaction. The surface temperature of wafer 3 is 350~450°C in WF<sub>6</sub> → W and 600~800°C in WCl<sub>6</sub> → W. The reactor pressure is between 0.5 and several Torr, and as gas b, N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub> are fed from the feed tube 6.

(Growing silicides by thermal reaction) As metal 4, W, Mo, Ti, and Ta are used; similar to the above, a fluoride or chloride metal source gas is transported to the reactor. From the feed tube 6 as the gas b is fed SiH<sub>4</sub>, e.g. at 100% SiH<sub>4</sub> at 100 cc/min, and from the feed tube 7, the etching reaction gas a is fed at several dozen cc/min. RF is 13.56 MHz, 100 W ~ several hundred W. The reactor conditions are similar to those in the previous example according to the source gas, and the silicides of Mo, W, Ti or Ta are formed on wafer 3 by means of thermal reaction.

#### (Deposition by plasma CVD)

In reactor 9, a CVD apparatus, such as the CVD apparatus 12 in Fig. 3 is used. Then the deposition takes place at a temperature of the wafer 3 that is by 100~200 lower than that of the deposition by thermal reaction. The RF applied to the plasma means 12 of the reactor is 13.56 MHz, 100 W, and the pressure inside the reactor is 1.0 Torr. The source feed part 8 is the same as in the previous example 2. The actual temperature of the wafer

surface is, for example 400°C when growing Mo out of MoCl<sub>5</sub>, and also 400°C when growing W out of WCl<sub>5</sub>;

#### [Practical Example 2]

In the source feed part 8, the source metal itself is heated to initiate a reaction between the etching reaction gas a and the high purity source metal. For example, as shown in Fig. 2, a high purity source metal ribbon 11 is heated by having electricity flow through it. The source metal used is W, Mo, Ti, Ta etc., and the etching reaction gas a is used as in the previous examples. The source metal and the etching reaction gas a react due to the source metal ribbon 11 heating to 1000°C or a lower temperature, becoming red hot, yielding MoCl<sub>5</sub>, WCl<sub>5</sub>, MoF<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub>, etc., similar to the previous examples. The conditions in the reactor are similar to the previous examples and pure metals and metal silicides are formed on the wafer.

#### Effect of Invention

Based on this invention, as described above, the etching reaction gas and high purity source metal are forced to react inside the apparatus, yielding the CVD metal source gas and it is directly introduced into the reactor. Corrosive metal source gas can be fed at very high purity. The advantages of this invention also include the possibility to specify the kinds of metal source gas yielded by combining the etching reaction gas with the source metal, while the feed also can be controlled by the etching reaction gas flow rate, RF, and other conditions. In particular, it is possible to feed in a stable manner MoCl<sub>5</sub>, WCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>, and others that were had to feed in a stable manner because of sublimation from solids.

#### 4. Brief Explanation of Figures

Fig. 1 is an explanatory diagram of the 1<sup>st</sup> practical example of the CVD apparatus of this invention; Fig. 2 is the is an explanatory diagram of the 2<sup>nd</sup> practical example of the CVD apparatus of this invention; Fig. 3 is an explanatory diagram of a part of the reactor that is used in the CVD apparatus of this invention

#### (Basic Key)

1 – tube made of quartz, etc, 2 – heater, 3 – wafer, 4 – source metal, 5 – high frequency plasma (generating) means, 8 – (metal) source gas feed part, 9 – reactor.

④日本国特許庁 (JP) ⑤特許出願公開  
⑥公開特許公報 (A) 昭60-116776

⑦Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 23 C 16/00

識別記号 庁内整理番号  
8218-4K

⑧公開 昭和60年(1985)6月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑨発明の名称 CVD装置

⑩特許 昭58-227264  
⑪出願 昭58(1983)11月30日

⑫発明者 井上 信市 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内  
⑬発明者 田淵 明 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内  
⑭発明者 前田 守 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内  
⑮発明者 高木 幹夫 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内  
⑯出願人 富士通株式会社 川崎市中原区上小田中1015番地  
⑰代理人 弁理士 玉島 久五郎 外1名

明細書

1.発明の名称

CVD装置

2.特許請求の範囲

CVD装置のソースガス供給部に、高純度のソース金属が配置され、該ソース金属の配置部にソース金属と反応してこれをガス化せしめる反応ガスを供給する反応ガス供給管が配向されており、さらに前記ソース金属の配置部に該ソース金属と前記反応ガスとの反応を起生せしめて金属ソースガスを発生せしめる高周波プラズマ手段または熱反応手段が具備されてなることを特徴とするCVD装置。

3.発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、メタルのCVD装置に係るものであり、特に、高純度で安定なメタルソースガスを供給する技術に関する。

従来技術

従来のメタルCVD装置においては、金属ソース

ガスとして金属の塩化物、金属のフッ化物等が用いられているが、一般にこれらは腐蝕性を有するため、高純度な状態を維持してソースガスとして供給することは困難であつた。特に  $MoCl_5$ ,  $WC_{2x}$ ,  $TaCl_5$  等は常温では固体であり、これをガス化するため 100 ~ 200 ℃位で昇華してソースとして用いているが、昇華により供給されるガスの量は安定しないという欠点がある。

発明の目的

本発明は上記従来の問題を解決し、腐蝕性を有する金属ソースガスを高純度にリアクタに供給し、またその供給量を常に安定にできるCVD装置を得ることをその目的とする。

発明の構成と作用

本発明は、CVD装置のソース供給部に高純度の金属、例えば  $Mo$ ,  $W$ ,  $Ta$ ,  $Ti$  等を配置し、これに反応ガスを供給して高周波プラズマ手段又は熱反応手段によつて高純度金属と反応せしめて高純度な金属ソース反応ガスを得て、これをリアクタに供給するCVD装置であり、すべてCVD装置の内

部で反応生成するから、金属ソースガスを高純度に供給することが可能となる。以下実施例によつてさらに詳細に本発明を説明する。

#### 発明の実施例

##### 【第1の実施例】

第1図において、1は石英等のチューブであり、8がCVD装置のソース供給部、9がCVD装置のリアクタであり、この例では普通の抵抗CVDである。しかし、本発明においてリアクタは従来のすべての形式のリアクタが適用でき、例えば熱反応により膜をデポジットする方式の他にプラズマによりデポジットする方式等が適用でき、また、リアクタの配置も平行平板形式等種々変更できる。第1図においては、リアクタ9内にウェーハ3が多段ポートに配列されて設置され、リアクタはヒーター2で成長温度に加熱される。リアクタ9内は排気管10により抵抗状態となつていて、CVD装置ソースガス供給部8には高純度のソース金属4が配置され、該部に供給管7により反応ガスが供給される。5はソース金属4と反応ガスとの反応を起

生せしめるための高周波プラズマ手段である。第2のガス6の供給管6からは、純金属を成長させるときにはN<sub>2</sub>、Ar、H<sub>2</sub>等が供給され、金属のシリサイドを成長させるときにはSiH<sub>4</sub>を供給する。

以下、具体的なCVDの例を示す。

(熱反応で純金属を成長)金属4としてW、Mo、Ti、Taが使用され、反応ガスとしてはエフティング作用をもつガスであるフッ化物、例えばCF<sub>4</sub>、NF<sub>3</sub>、HF、や塩化物、HCl等が例えば数十~数十分供給され、RF 13.56 MHz、100 W~数百Wの高周波プラズマ発生手段5によつて、金属4に對してそのフッ化物や塩化物を生ずる。例えばフッ化物としてMoF<sub>6</sub>、WF<sub>6</sub>等、塩化物としてMoCl<sub>6</sub>、TaCl<sub>6</sub>、TiCl<sub>6</sub>等が得られる。発生したこの金属ソースガスは直ちにリアクタ9に輸送され、純金属のMo、W、Ti、Ta等を熱反応により金属ソースガスを分解することによりウェーハ3に成長する。ウェーハ3の表面温度はWF<sub>6</sub>→Wでは350~450°C、WC<sub>6</sub>→Wでは600~800°Cである。リアクタの圧力は0.5~数Torr、供給管6からはガス6としてN<sub>2</sub>、Ar、

H<sub>2</sub>を供給する。

(熱反応でシリサイドを成長)金属4としてW、Mo、Ti、Taを用い、上記と同様に塩化物やフッ化物の金属ソースガスをリアクタに輸送する。供給管6からは6としてSiH<sub>4</sub>を例えば100% SiH<sub>4</sub>で100%分位供給し、供給管7からはエフティング反応ガスを数十分位供給する。RFは13.56 MHz 100 W~数百Wとする。リアクタの条件は得られたソースガスに応じて前例と同様であり、熱反応によつてMo、W、Ti、又はTaのシリサイドがウェーハ3に形成される。

##### (プラズマCVDでデポジット)

リアクタ9に例えば第3図のようなプラズマCVD装置12を適用する。このときウェーハ3の温度は熱反応デポジションより100~200°C低い温度でデポジットされる。リアクタのプラズマ手段12に印加するRFは13.56 MHz、100 Wとし、リアクタ9内の圧力を10Torrとする。ソース供給部8は前の2例と同様にする。実際のウェーハの表面温度は、例えばMoCl<sub>6</sub>からMoを成長せしめるとき400°C、

WC<sub>6</sub>からWを成長せしめるとき400°C等であり熱分解の場合より低くて良く、シリサイドを形成する場合も同様に低い温度で成長する。

##### 【第2の実施例】

ソース供給部8におけるエフティング反応ガスと高純度のソース金属との反応を起生せしめるためにソース金属自身を加熱するものであり、例えば、第2図のごとく、高純度のソース金属のリボン11に電流を流して加熱する。使用されるソース金属はW、Mo、Ti、Ta等であり、エフティング反応ガスは前記の例と同じものが使用され、ソース金属のリボン11を1000°C又は、これ以下に赤熱することによつてソース金属とエフティング反応ガスとが反応し、前記の各例と同様にMoCl<sub>6</sub>、WC<sub>6</sub>、MoF<sub>6</sub>、WF<sub>6</sub>等が生成される。リアクタにおける条件は前記各例と同様であり、純金属や金属シリサイドがウェーハ上に形成される。

#### 発明の効果

本発明によれば、前記のごとく、エフティング反応ガスと高純度のソース金属を装置の内部で反応

せしめて CVD の金属ソースガスを得るものであり、リアクタ

直にこれがリアクタに導かれるのでごく高純度に  
貴重性のある金属ソースガスを供給することができる。  
また本発明によればエフテング反応ガスと  
ソース金属の組合せにより得られる金属ソースガス  
の種類が想定できるとともに、エフテング反応  
ガスの流量や RF 条件等によりその供給を制御で  
きる利点があり、特に、従来  $MoCl_4$ ,  $WC_{24}$ ,  $TiCl_4$   
等固体からの昇華によつて供給するため安定な供  
給がむづかしかつた金属ソースガスを安定に供給  
できるものである。

#### 4 四面の簡単な説明

第 1 図は本発明の CVD 装置の第 1 の実施例の説  
明図、第 2 図は本発明の CVD 装置の第 2 の実施例  
の説明図、第 3 図は本発明の CVD 装置に適用され  
るリアクタ部分の説明図。

(主な符号)

1 一石英等のチューブ、2 一ヒーター、3 一ウェ  
ーハ、4 一ソース金属、5 一高周波プラズマ(発  
生)手段、6 一(金属)ソースガス供給部、9 一

特許出願人 富士通株式会社  
代理人 博士玉蟲久五郎  
外 1 名

